

This Page Is Inserted by IFW Operations  
and is not a part of the Official Record

## **BEST AVAILABLE IMAGES**

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images may include (but are not limited to):

- BLACK BORDERS
- TEXT CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES
- FADED TEXT
- ILLEGIBLE TEXT
- SKEWED/SLANTED IMAGES
- COLORED PHOTOS
- BLACK OR VERY BLACK AND WHITE DARK PHOTOS
- GRAY SCALE DOCUMENTS

**IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.**

**As rescanning documents *will not* correct images,  
please do not report the images to the  
Image Problem Mailbox.**

51

Int. Cl. 2:

C 08 G 18/14

19 BUNDESREPUBLIK DEUTSCHLAND



DE 21 53 086 B 2

11

## Auslegeschrift 21 53 086

21

Aktenzeichen: P 21 53 086.9-44

22

Anmeldetag: 25. 10. 71

23

Offenlegungstag: 27. 4. 72

24

Bekanntmachungstag: 31. 1. 80

30

Unionspriorität:

12 33 51

26. 10. 70 V.St.v.Amerika 84181

52

Bezeichnung:

Verfahren zur Herstellung kalthärtender  
Polyäther-Polyurethan-Schaumstoffe

71

Anmelder:

Union Carbide Corp., New York, N.Y. (V.St.A.)

72

Vertreter:

Wuesthoff, F., Dr.-Ing.;  
Pechmann, E. Frhr. von, Dipl.-Chem. Dr.rer.nat.; Behrens, D., Dr.-Ing.;  
Goetz, R., Dipl.-Ing. Dipl.-Wirtsch.-Ing.; Pat.-Anwälte, 8000 München

72

Erfinder:

Morehouse, Edward Lewis, New City, N.Y. (V.St.A.)

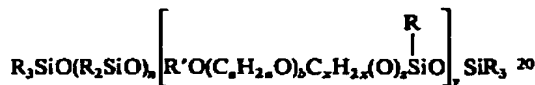
59

Für die Beurteilung der Patentfähigkeit in Betracht gezogene Druckschriften:  
US 35 07 815

DE 21 53 086 B 2

## Patentansprüche:

1. Verfahren zur Herstellung von kalthärtenden Polyäther-Polyurethan-Schaumstoffen durch Umsetzung eines Polyäthertriols mit wenigstens 40 Mol-% primären Hydroxylgruppen und einem Molekulargewicht von 2000 bis 8000 oder eines Polyolgemisches, das aus wenigstens 40 Gew.-% dieses Polyäthertriols und zum Rest aus einem anderen Polyäther mit durchschnittlich wenigstens zwei Hydroxylgruppen besteht, mit einem Polyisocyanat, einem Treibmittel, einem Katalysator und gegebenenfalls üblichen Zusätzen in Gegenwart eines Siloxan-Oxyalkylen-Blockcopolymeren der allgemeinen Formel



in der  $x$  gleich 0 oder 1,  $n$  gleich 2 bis 7,  $y$  gleich 2 bis 6,  $a$  und  $x$  gleich 2 bis 4 und  $b$  gleich 3 bis 10 sind,  $R'$  eine Alkyl-, Aryl-, Aralkyl-, Alkaryl-, Carbamyl- oder Carbonatgruppe bedeutet und  $R$  eine Alkyl-, Aryl- oder Aralkylgruppe ist, dadurch gekennzeichnet, daß man als Siloxan-Oxyalkylen-Blockcopolymeres ein solches verwendet, in dem der Oxyäthylgehalt wenigstens 35 Gew.-%, bezogen auf die Gesamtmenge der im Blockcopolymeren vorliegenden Oxyalkylengruppen, beträgt, in dem der Anteil der Siloxanblöcke 40 bis 70 Gew.-%, bezogen auf das Gesamtgewicht von Siloxan- und Oxyalkylenblöcken im Blockcopolymeren, ist und das ein Molekulargewicht von 810 bis 2500 besitzt.

2. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß man als Siloxan-Oxyalkylen-Blockcopolymeres ein solches verwendet, in dem  $R'$  eine Methylgruppe ist.

3. Verfahren nach den Ansprüchen 1 und 2, dadurch gekennzeichnet, daß man als Siloxan-Oxyalkylen-Blockcopolymeres ein solches verwendet, in dem  $R$  eine Methylgruppe ist.

4. Verfahren nach den Ansprüchen 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, daß man das Siloxan-Oxyalkylen-Blockcopolymeres in einer Menge von 0,025 bis 5 Gew.-% je 100 Gew.-% Teile Polyäthertriol oder Polyolgemisch verwendet.

Die üblichen Polyurethanschaumstoffe härten in der Wärme. Die durch die exotherme Reaktion zwischen dem Polyol und dem Polyisocyanat entwickelte Wärme reicht aus, den Mittelteil eines Schaumstoffstücks auszuhärten. Die Oberflächentemperatur des Schaumes steigt jedoch meist nicht ausreichend, um die äußeren Bereiche des herzustellenden Schaumstoffkörpers schnell zu härten. Demzufolge ist es im allgemeinen erforderlich, von außen Wärme zuzuleiten, um das Aus- und Durchhärten schnell zu vervollständigen und eine Klebrigkeit der Oberfläche zu beseitigen. Üblicherweise wird dazu der Schaumstoff noch in der Form 10 bis 30 Minuten lang auf 100 bis 150°C erwärmt.

In letzter Zeit wurden kalthärtende Polyurethanschaumstoffe entwickelt, bei deren Herstellung eine

höhere Reaktionstemperatur auftritt und deren Gellierung schneller abläuft. Dies geschieht mit Hilfe von Polyolen, die eine erhebliche Menge primärer Hydroxylgruppen aufweisen. Kalt gehärtete Polyurethanschaumstoffe sind im allgemeinen hochelastisch.

Die Möglichkeit der Kalthärtung bietet viele Vorteile. Zum Beispiel ist wegen der schnelleren Härtung die gesamte Verarbeitungszeit kürzer und damit die Leistungsfähigkeit einer gegebenen Anlage größer. Außerdem sind die Eigenschaften von kaltgehärtetem Polyurethanschaumstoff im Gegensatz zu den unter Wärmezufuhr gehärteten Polyurethanschaumstoffen sehr ähnlich denjenigen von Schaumgummi. Schließlich ergibt gegenüber in der Wärme gehärteten Polyurethanschaumstoffen der kaltgehärtete Polyurethanschaumstoff bessere Elastizitätswerte, höhere SAC-Faktoren (d. h. Belastbarkeitseigenschaften, die in bezug zur Bequemlichkeit bei der Anwendung für Polsterzwecke stehen), überlegene Ermüdungsbeständigkeit beim Biegen und eine geringere Entflammbarkeit.

Wegen der hohen Reaktivität von kalthärtenden Systemen stabilisieren sich solche im allgemeinen selbst oder sie sind fast selbststabilisierend, so daß man häufig keine Stabilisatoren benötigt. Jedoch verbleiben immer noch verschiedene Nachteile beim Kalthärten, z. B. hat der kaltgehärtete Polyurethanschaumstoff ohne Anwendung eines Mittels zur Einstellung der Zellgröße eine grobe Struktur. Diese ist oft nicht gleichmäßig und kann Hohlräume enthalten. Außerdem hat der Schaumstoff eine Neigung, abzusitzen und kann sogar zusammenbrechen.

Aus der US-PS 35 07 815 sind Siloxan-Oxyalkylen-Blockcopolymeres bekannt, die eine ähnliche Konstitution besitzen wie die erfindungsgemäß angewandten; sie eignen sich jedoch nicht für kalthärtende Schäummasse, sondern es muß die Urethanreaktion in den Außenbereichen des herzustellenden Schaumstoffs durch Wärmezufuhr in Gang gebracht werden.

Gegenstand der Erfindung ist daher ein Verfahren zur Herstellung von kalthärtenden Polyäther-Polyurethan-Schaumstoffen durch Umsetzung eines Polyäthertriols mit wenigstens 40 Mol-% primären Hydroxylgruppen und einem Molekulargewicht von 2000 bis 8000 oder eines Polyolgemisches, das aus wenigstens 40 Gew.-% dieses Polyäthertriols und zum Rest aus einem anderen Polyäther mit durchschnittlich wenigstens 2 Hydroxylgruppen besteht, mit einem Polyisocyanat, einem Treibmittel, einem Katalysator und gegebenenfalls üblichen Zusätzen in Gegenwart eines Siloxan-Oxyalkylen-Blockcopolymeren der allgemeinen Formel



in der  $x$  gleich 0 oder 1,  $n$  gleich 2 bis 7,  $y$  gleich 2 bis 6,  $a$  und  $x$  gleich 2 bis 4 und  $b$  gleich 3 bis 10 sind,  $R'$  eine Alkyl-, Aryl-, Aralkyl-, Alkaryl-, Carbamyl- oder Carbonatgruppe bedeutet und  $R$  eine Alkyl-, Aryl- oder Aralkylgruppe ist. Das Verfahren ist dadurch gekennzeichnet, daß man als Siloxan-Oxyalkylen-Blockcopolymeres ein solches verwendet, in dem der Oxyäthylgehalt wenigstens 35 Gew.-%, bezogen auf die Gesamtmenge der im Blockcopolymeren vorliegenden Oxyalkylengruppen, beträgt, in dem der Anteil der Siloxanblöcke 40 bis 70 Gew.-%, bezogen auf das Gesamtgewicht von Siloxan- und Oxyalkylenblöcken im Blockcopolymeren, ist und das ein Molekulargewicht von 800 bis 2500 besitzt.

Als Substituenten R bzw. R' bevorzugt man die Methylgruppe.

Bei den nach dem erfindungsgemäßen Verfahren hergestellten Schaumstoffen stellt man eine besondere Gleichmäßigkeit der Zellen, wenig oder keine Schrumpfung, beste Elastizität und gute Beständigkeit gegen Entflammung fest. Außerdem treten keine oder fast keine Hohlräume auf, und die Zellstruktur des Polyäther-Polyurethan-Schaumstoffs ist viel gleichmäßiger und feiner als bei Schaumstoffen, die mit den bekannten Schaumstabilisatoren hergestellt worden sind.

Dies ist überraschend, weil z. B. relativ hochmolekulare oberflächenaktive Polysiloxanverbindungen, die als gute Stabilisatoren für übliche flexible wärmehärtende Polyurethanschaumstoffe bekannt sind, bei kalthärtenden Systemen nicht zufriedenstellen wegen der beträchtlichen Schrumpfung des Schaumstoffs und sehr verschlechterter Elastizität bei Anwendung solcher Mengen an oberflächenaktivem Mittel, die für eine Verbesserung der Zellstruktur unbedingt benötigt werden. Versuche, die Konzentration des oberflächenaktiven Mittels bei derartigen üblichen hochmolekularen Polysiloxanen zu senken, um das Schrumpfen zu verringern, führten nicht zum Ziel. Bemerkenswert ist die viel niedrigere Entflammbarkeit und das günstige Verhalten beim Zusammendrücken des Schaumstoffs, der mit den erfindungsgemäß verwendeten Siloxan-Oxyalkylen-Blockcopolymeren hergestellt worden ist, gegenüber von mit üblichen Schaumstabilisatoren für wärmehärtende flexible Schaumstoffe hergestellten Schaumstoffen.

In den erfindungsgemäß verwendeten Siloxan-Oxyalkylen-Blockcopolymeren kann R eine Alkylgruppe, z. B. eine Methyl-, Äthyl-, Isopropyl-, Octyl-, Dodecyl-, Octadecyl-, Eicosyl- oder Cyclohexylgruppe, eine Arylgruppe, z. B. eine Phenylgruppe, oder Alkarylgruppe, z. B. eine Tolyl- oder n-Hexylphenylgruppe sein. Vorzugsweise enthalten sie 1 bis 20 Kohlenstoffatome.

Die erfindungsgemäß verwendeten Siloxan-Oxyalkylen-Blockcopolymeren werden durch die bekannte von Platin katalysierte Addition eines Hydrogensiloxans an einen olefinisch ungesättigten Äther, wie Vinyl-, Allyl- und Methallyläther, oder Polyäther, wie Vinyl-, Allyl- und methallylgeschlossene Triglykole, Diäthylenglykole und Polyäther mit Molekulargewichten von 150 bis 900, bezogen auf das Gewicht der Oxyalkylengruppen, hergestellt. Hierin können die Siloxan- und Oxyalkylenblöcke in jeder Konfiguration angeordnet sein (z. B. AB, ABA, verzweigt oder cyclisch). Somit umfaßt der Ausdruck »Blockcopolymer« ebenfalls Ppropfocopolymerisate. Die Blockcopolymeren können chemische Individuen sein, sind jedoch meist Gemische, da die als Ausgangsstoffe verwendeten Siloxane und Polyoxalkylenäther bereits meist Gemische sind.

R und R' sind vorzugsweise eine Alkylgruppe mit 1 bis 4 Kohlenstoffatomen.

Die Siloxan-Oxyalkylen-Blockcopolymeren können als Schaumstabilisatoren in weiten Mengenverhältnissen angewendet werden, und zwar im allgemeinen in Mengen von 0,025 bis 5 Gew.-Teilen je 100 Gew.-Teile Polyäthertriol oder Polyolgemisch. Über 5 Gew.-Teile bringen kaum mehr einen Vorteil, während unter 0,025 Gew.-Teile noch nicht ausreichen, um eine Stabilisierung gegen Schrumpfung des Schaums zu bewirken. Vorzugsweise werden sie in Mengen von 0,05 bis 1,5 Gew.-Teilen je 100 Gew.-Teile Polyäthertriol bzw. Polyolgemisch verwendet.

Die Polyäthertrirole enthalten vorzugsweise 60 bis 90 Mol-% primäre Hydroxylgruppen und haben ein Molekulargewicht von 4000 bis 7000.

Die erfindungsgemäß bevorzugten Polyäthertrirole sind Polyalkylenäthertrirole, die durch Addition von Alkylenoxiden an organische Stoffe mit drei Hydroxylgruppen erhalten werden, wie

Glycerin, 1,2,6-Hexantriol,  
1,1,1-Trimethyloläthan,  
1,1,1-Trimethylolpropan,  
3-(2-Hydroxyäthoxy)-1,2-propandiol,  
3-(2-Hydroxypropoxy)-1,2-propandiol,  
2,4-Dimethyl-2-(2-hydroxyäthoxy)-methylpentandiol-1,2,  
1,1,1-Tris-[(2-hydroxyäthoxy)-methyl]-äthan und  
1,1,1-Tris-[(2-hydroxypropoxy)-methyl]-propan.

Die Polyole können auch Gemische aus den genannten Polyäthertriolen und anderen Polyätherpolyolen sein, die durchschnittlich wenigstens zwei Hydroxylgruppen besitzen, wobei die Menge der Polyäthertrirole wenigstens 40, vorzugsweise wenigstens 50 Gew.-% ausmacht. Beispiele für solche anderen Polyäther sind Triole außerhalb der vorstehend gegebenen Definition, Dirole, Tetraole und polymere Polyole sowie deren Gemische.

Beispiele solcher Polyätherpolyole, die mit den genannten Polyäthertriolen vermischt werden können, sind Addukte von Alkylenoxiden an Polyole, wie

Diäthylenglykol, Dipropylenglykol,  
Pentaerythrit, Sorbit, Saccharose,  
Lactose,  $\alpha$ -Methylglucosid,  
 $\alpha$ -Hydroxylalkylglucosid, Novolackharze,  
Äthylenglykol, Propylenglykol,  
Trimethylenglykol, 1,2-Butylenglykol,  
1,3-Butandiol,  
1,4-Butandiol,  
1,5-Pentandiol,  
1,2-Hexanglykol,  
1,10-Decandiol,  
1,2-Cyclohexandiol,  
2-Buten-1,4-diol,  
3-Cyclohexen-1,1-dimethanol,  
4-Methyl-3-cyclohexen-1,1-dimethanol,  
3-Methylen-1,5-pentandiol,  
(2-Hydroxyäthoxy)-1-propanol,  
4-(2-Hydroxyäthoxy)-1-butanol,  
5-(2-Hydroxypropoxy)-2-octanol,  
3-Allyloxy-1,5-pentandiol,  
2-Allyloxymethyl-2-methyl-1,3-propandiol,  
[4,4-Pentylloxymethyl]-1,3-propandiol,  
3-(o-Propenyl-phenoxy)-1,2-propandiol,  
2,2-Diisopropylidenbis-(p-phenylenoxy)-diäthanol

sowie an Wasser, Phosphorsäure, Polyphosphorsäuren, wie Tripolyphosphorsäure und Tetrapolyphosphorsäure sowie deren Gemische.

Eine weitere Art von Polyätherpolyolen, die mit den genannten Polyäthertriolen vermischt werden können, sind Propfpolymerisate von Polyäthern, die durch Polymerisieren von äthylenisch ungesättigten Monomeren in einem Polyäther erhalten werden (GB-PS 10 63 222 und US-PS 33 83 351).

Die Hydroxylzahlen der Polyole liegen zwischen 84 und 21, vorzugsweise zwischen 42 und 28.

Für die Schaumstoffherstellung werden die üblichen Polyisocyanate verwendet.

Von den üblichen Treibmitteln werden Wasser und fluoridierte Kohlenwasserstoffe bevorzugt und in einer Menge von 2 bis 20 Gew.-Teilen je 100 Gew.-Teile Polyäthertriol oder Polyolgemisch angewandt.

Die üblichen Aminkatalysatoren werden im allgemeinen in einer Menge von 0,1 bis 0,5 oder 2 Gew.-%, bezogen auf Polyäthertriol oder Polyolgemisch, in die zu verschäumende Masse eingebracht. Gegebenenfalls können noch übliche Metalkatalysatoren, wie Zinnsalze von Carbonsäuren und Nickelacetylacetonate, verwendet werden, um die bevorzugten Aminkatalysatoren zu ergänzen.

Die erfindungsgemäß hergestellten kalthärtenden Polyäther-Polyurethan-Schaumstoffe eignen sich besonders als Polstermaterial, z. B. bei der Herstellung von Möbeln, Transportanlagen, Kraftfahrzeugen und Flugzeugen sowie für die Teppichherstellung und zur Verpackung von zerbrechlichen Gegenständen.

In das zu verschäumende Gemisch kann man in kleinen Mengen übliche Zusätze, wie Inhibitoren, z. B. d-Weinsäure und tert.-Butylbrenzkatechin, und entflammungshemmende Mittel, z. B. Tris-(2-chloräthyl)-phosphat, oder auch Vernetzer wie Triäthanolamin, oder auch üblicherweise angewandte Dikohlenwasserstoff-Siliconöle, z. B. Dimethylsiloxane, einbringen.

Erfindungsgemäß können die kaltgehärteten Polyäther-Polyurethan-Schaumstoffe in beliebiger Weise hergestellt werden, bevorzugt nach dem Einstufen-Verfahren, aber auch nach dem Prepolymerverfahren.

Die Erfindung wird durch die folgenden Beispiele näher erläutert. In den Beispielen bedeutet Me eine Methylgruppe; alle Teile, Prozentangaben und Mengenverhältnisse sind auf das Gewicht bezogen, falls nichts anderes angegeben ist.

In den Beispielen werden folgende Ausgangsstoffe verwendet:

Tabelle I

Zusammensetzung der Siloxan-Oxyalkylen-Blockcopolymeren der allgemeinen Formel:



Siloxan-Oxyalkylen-Blockcopolymeres	a	y	m	n	K	x	Mol-Gew.	Anteil der Siloxanblöcke %	Gew.-% Äthylenoxid
I	2,0	2,8	0	3	Me	2	1 000	47	100
II	4,0	2,8	0	3	Me	2	1 160	54	100
III	7,0	3,0	0	3	Me	2	1 430	60	100
IV	7,0	3,0	2,5	3,3	Me	3	1 910	45	50
V	0	1,0	0	7,0	Me	3	570	39	100
VI	70	3,2	29	20	Me	3	14 000	41	35
VII	0	3,0	0	7,0	Me	3	1 390	25	100
VIII	72	5,0	2,5	3,3	Me	3	7 500	77	50
IX	$\text{Me}_3\text{SiO}(\text{Me}_2\text{SiO})_{50}[(\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_2\text{CH}_2\text{SiMeO})_9(\text{MeO}(\text{C}_2\text{H}_5\text{O})_{19}(\text{C}_2\text{H}_4\text{O})_{20}\text{C}_2\text{H}_5\text{SiMeO})_6\text{SiMe}_3]$								

Die Siloxan-Oxyalkylen-Blockcopolymeren I bis IV sind erfindungsgemäß verwendete.

Die Siloxan-Oxyalkylen-Blockcopolymeren V bis IX sind Vergleichsprodukte.

Tabelle II

## Organische Polyole

E1: Polyäthertriol mit einem Molekulargewicht von etwa 5000, einer Hydroxylzahl von etwa 34, das etwa 75 Mol.-% primäre Hydroxylgruppen enthält und durch Umsetzen von etwa 84% Propylenoxid und etwa 16% Äthylenoxid mit Glycerin erhalten worden ist.

E2: Ppropolpolymer/Polyol, das aus etwa 20 Gew.-% Ppropolpolymer und etwa 80 Gew.-% Polyol E1 besteht, Hydroxylzahl etwa 28, hergestellt durch Polymerisieren von Acrylnitril in E1.

E3: Gemisch von Polyäthertriolen mit etwa 97,6 Gew.-% E1 und etwa 2,4 Gew.-% eines Polyäthertriols, Molekulargewicht etwa 270, Hydroxylzahl etwa 629, enthaltend etwa 75 Mol.-% primäre Hydroxylgruppen, hergestellt durch Umsetzen von Äthylenoxid mit Glycerin.

E4: Polyätherdiol mit einem Molekulargewicht von etwa 2300 und einer Hydroxylzahl von etwa 49, das etwa 45 Mol.-% primäre Hydroxylgruppen enthält, hergestellt durch Umsetzen von etwa 93% Propylenoxid und etwa 7% Äthylenoxid mit Dipropylenglykol.

## Polyisocyanate

C1: Gemisch von etwa 80 Gew.-% 2,4-Toluyldiisocyanat und etwa 20 Gew.-% 2,6-Toluyldiisocyanat.

C2: polymerer Rückstand der Herstellung des Polyisocyanatgemisches C1 einer Aminäquivalenzzahl von etwa 106.

C3: Polymethylenpolyphenylpolyisocyanat, das 2,6 bis 2,9 NCO-Gruppen enthält und einen Isocyanatgehalt von etwa 31,4% hat.

C4: Gemisch aus etwa 50 Gew.-% eines Polyisocyanats, hergestellt durch Umsetzung von 84 Gew.-%

eines Isomerengemisches aus etwa 80 Gew.-% 2,4- und etwa 20 Gew.-% 2,6-Tolylendiisocyanat mit 16 Gew.-% eines Polyäthertriols aus Glycerin und Propylenoxid mit einem Molekulargewicht von etwa 270 und mit etwa 19 Mol.-% primären Hydroxylgruppen, und etwa 50 Gew.-% eines Polymethylenpolyphenylpolyisocyanats mit 2,6 bis 2,9 NCO-Gruppen und einem NCO-Gehalt von etwa 31,4%.

#### Amin-Katalysatoren

- A1: Gemisch aus etwa 70 Gew.-% Bis-(N,N-dimethylaminoäthyl)-äther und etwa 30 Gew.-% Dipropylenglykol als Lösungsmittel.  
A2: Gemisch aus etwa 33 Gew.-% Triäthylendiamin und etwa 67 Gew.-% Dipropylenglykol als Lösungsmittel.

#### Beispiel 1

Dieses Beispiel zeigt die Überlegenheit der erfindungsgemäß verwendeten Siloxan-Oxyalkylen-Blockcopolymeren gegenüber ähnlich aufgebauten Siloxan-Oxyalkylen-Blockcopolymeren, die außerhalb des Bereichs der Erfindung liegen, bei der Herstellung

hochelastischer kalthärtender Polyäther-Polyurethan-Schaumstoffe mit verbesserter Zellstruktur ohne wesentliche Schaumschrumpfung.

- Die zur Herstellung der Schaumstoffe verwendeten Ansätze waren gleichartig, ausgenommen von Variationen bezüglich der Menge und der verwendeten Siloxan-Oxyalkylen-Blockcopolymeren. Die hochelastischen kalthärtenden Schaumstoffe wurden durch Zugeben der Bestandteile in eine Form und Härtenlassen bei Umgebungstemperatur hergestellt. Anschließend wurden die den Schaum enthaltenden Formen etwa 2 Minuten in einen Ofen von 125°C gesetzt, um die Abtrennung der Papierauskleidung von der Form aus Karton zu erleichtern. Die Ansätze enthielten 100 Gew.-Teile eines Polyolgemisches in der Größenordnung von 60 Teilen Polyäthertriol E3, 30 Teilen Ppropolpolymer/Triol E2 und 10 Teilen Polyätherdiol E4, 2,5 Gew.-Teile Wasser, 0,1 Gew.-Teil Amin-Katalysator A1, 1,0 Gew.-Teil Amin-Katalysator A2, 5 Gew.-Teile Trichlorfluormethan und 37,5 Gew.-Teile Polyisocyanat C4. Die Art und Menge der Siloxan-Oxyalkylen-Blockcopolymeren wurde gemäß den Angaben in der Tabelle III variiert. In der Tabelle sind auch Angaben über die Zellstruktur und die Schrumpfung der gebildeten unzerdrückten kaltgehärteten Polyäther-Polyurethan-Schaumstoffe enthalten.

Tabelle III

Schaum Nr.	Siloxan-Oxyalkylen-Copolymer	Gew.-Teile Blockcopolymeres, bezogen auf 100 Gew.-Teile Polyäther-polyolgemisch	Zellen je cm	Schrumpfung
1	keins (Vergleich)	—	8,6	keine
Blockcopolymere gemäß der Erfindung				
2	Siloxan I	0,05	10,2	etwas
3	Siloxan I	0,25	11,8	etwas
4	Siloxan I	0,5	13,4	etwas
5	Siloxan III	0,025	11,8	etwas
6	Siloxan III	0,05	14,2	etwas
7	Siloxan IV	0,05	11,0	etwas
Blockcopolymere außerhalb der Erfindung				
8	Siloxan V	0,5	9,4	etwas
9	Siloxan VI	0,025	9,4	mäßig
10	Siloxan VII	0,5	8,6	keine
11	Siloxan VIII	0,05	3,1	mäßig
12	Siloxan IX	0,05	10,2	mäßig

#### Beispiel 2

Dieses Beispiel erläutert die Verwendung von Kombinationen von Siloxan-Oxyalkylen-Blockcopolymeren gemäß der Erfindung, mit Dikohlenwasserstoff-Siloxanölen um gleichmäßige feinzellige kalthärtende Polyäther-Polyurethan-Schaumstoffe mit weniger oder keiner Schrumpfung herzustellen. Die Schaumstoffe wurden in gleicher Weise wie gemäß Beispiel 1 hergestellt, wobei auch der Ansatz dem von Beispiel 1

entsprach mit der Ausnahme, daß ein Dimethylsiloxanöl der Formel



worin Me eine Methylgruppe ist, mit einer Viskosität von etwa 2 cSt bei 25°C zusätzlich verwendet wurde. In der Tabelle sind ebenfalls die Zellstruktur und die Schrumpfung des hergestellten unzerdrückten kaltgehärteten Polyäther-Polyurethan-Schaumstoffs angegeben.

Tabelle IV

Schaum Nr.	Siloxan-Oxyalkylen-Blockcopolymer Gew.-Teile	Dimethyl-Siloxanöl Gew.-Teile	Zellen je cm	Schrumpfung	Zellstruktur
1	keins (Vergleich)	keine	8,7	keine	unregelmäßig
2	0,25	1,0	11,8	keine	gleichmäßig
3	0,50	2,0	11,8	keine	gleichmäßig
4	0,17	0,33	14,6	keine	gleichmäßig

Beispiele 3 und 4 und Vergleichsversuche I und II

Es wurden folgende Vorgemischlösungen hergestellt:

Tabelle V

Komponente	Lösung A** Gew.-Teile	Lösung B Gew.-Teile	Lösung C* Gew.-Teile
Polyol E I	—	80,0	—
Wasser	63,0	—	63,0
N-Äthylmorpholin	4,6	—	4,6
Triäthylendiamin	23,2	—	23,2
Siloxan-Oxyalkylen-Blockcopolymer II	4,6	20,0	—
$C_6H_{19}C_6H_4(OC_2H_4)_{10,5}OH$	4,6	—	4,6

\* außerhalb der Erfindung

\*\* ohne organisches Netzmittel war das Siloxan-Oxyalkylen-Blockcopolymer II in Wasser und Aminkatalysatoren der Lösung A unlöslich.

Es wurden kalt härtende Polyäther-Polyurethan-Schaumstoffe unter Verwendung der folgenden Ansätze hergestellt, wobei die Polyätherpolyole im Gemisch miteinander eingesetzt werden.

Tabelle VI

Komponente	Beispiel 3 Gewichtsteile	Beispiel 4 Gewichtsteile	Vergleichsversuch I Gewichtsteile	Vergleichsversuch II Gewichtsteile
Polyol E 1	80,0	80,0	80,0	80,0
Polyol E 2	20,0	20,0	20,0	20,0
Lösung A	4,3	—	—	—
Lösung B	—	1,0	—	—
Lösung C	—	—	4,1	—
Wasser	—	2,7	—	—
N-Äthylmorpholin	—	0,2	—	0,2
Triäthylendiamin	—	1,0	—	1,0
Polyisocyanat*	37,7	37,7	37,7	37,7

\* Gemisch aus 40 Gew.-% C 1, 40 Gew.-% C 2 und 20 Gew.-% C 3.

Unter Verwendung von Ansätzen auf der Basis von 200 g des Polyolgemisches wurden diese Mischungen in einen Karton von 20 cm × 20 cm × 15,3 cm gegossen und bei Raumtemperatur reagieren und härten gelassen. Die Eigenschaften der erhaltenen unzerdrückten kaltgehärteten Polyäther-Polyurethan-Schaumstoffe sind in der Tabelle VII wiedergegeben.

Tabelle VII

Schaumeigenschaften	Beispiel 3	Beispiel 4	Vergleichsversuch I	Vergleichsversuch II
Anstieg cm	10,9	11,7	10,7	10,4
Schrumpfung	keine	keine	keine	keine
Zellen je cm	11,8	11,8	3,9	3,9
Zellgleichmäßigkeit	gut	gut	schlecht	schlecht